



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-193822
(43)Date of publication of application : 11.08.1988

(51)Int.CI. B29C 61/06
// B29C 55/02
B29K 67:00
B29K105:02
B29K105:04
B29L 7:00

(21)Application number : 62-025244 (71)Applicant : DIAFOIL CO LTD
(22)Date of filing : 05.02.1987 (72)Inventor : FUKUDA YUJIRO
UCHIUMI SHIGEO

(54) SHRINKABLE FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain shrinkable film for a packaging or labeling having cushioning properties, excellent shrinking characteristics, weather resistance and strength, by a method wherein the title film is constituted mainly of polyester and polyolefin polymer and possess apparent specific gravity and a degree of concealment and a shrinkage factor respectively.

CONSTITUTION: A composition constituting a film contains 70W98wt.% polyester and 2W30wt.% polyolefin which has a modulus of elasticity higher than that of the said polyester in a temperature range of the glass transition temperature or higher under amorphous state of the said polyester. It is necessary for the film that apparent specific gravity is 0.40 or higher and 1.30 or lower and a degree of concealment is 0.20 or higher. Then it is necessary for the film that a shrinkage factor of the film in an air oven of 100° C for 5min is 40% or higher in either of a longitudinal or lateral direction.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-193822

⑬ Int.Cl.¹

B 29 C 61/06
// B 29 C 55/02
B 29 K 67/00
105/02
105/04
B 29 L 7/00

識別記号

厅内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)8月11日

7446-4F
7446-4F

4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 収縮フィルム

⑯ 特願 昭62-25244

⑰ 出願 昭62(1987)2月5日

⑱ 発明者 福田 裕二郎 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 ダイアホイル株式会社研究所内

⑲ 発明者 内海 滋夫 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 ダイアホイル株式会社研究所内

⑳ 出願人 ダイアホイル株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目3番2号

㉑ 代理人 弁理士 長谷川 一 外1名

明細書

J 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、極めてクッション性に富み、且つ優れた収縮特性、耐候性、強度等を持つ収縮フィルムに関するものである。

[従来の技術と発明が解決しようとする問題点]

従来、包装用、又はラベル用収縮フィルムとしてはポリ塩化ビニル、ポリステレン等からなる収縮フィルムが広く使用されている。これらのフィルムを用いると極めて簡便に且つ迅速に収縮による包装又はラベリングを行なうことが出来る。しかしながら、これら従来のフィルムは通常20~300μmとかなり薄い為、該フィルムを用いてガラスびん等のガラス容器を包装又はラベリングしても、該フィルムがクッションの役割を持つという効果はあまり期待出来ず、従つて容器の周囲に別途クッション材を設けなければ輸送や販売の際に衝撃を受け、比較的簡単にガラスが割れてしまうという欠点を有していた。

1 発明の名称

収縮フィルム

2 特許請求の範囲

(1) フィルムの見かけ比重が0.40以上1.30以下であり、かつ該フィルムの透観度が0.20以上であり、さらに100℃エアオーブン中5分での該フィルムの収縮率が縱又は横のうちいずれか1方向で40%以上であることを特徴とする収縮フィルム。

(2) フィルムを構成する組成物としてポリエステルを70~98重量%及び該ポリエステルの無定形状態のガラス転移温度以上の温度領域において該ポリエステルよりも高い弾性率を持つポリオレフィン系高分子を2~30重量%含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の収縮フィルム。

近年、このような複雑な包装を避ける為、収縮フィルム自体にクツシヨン性を持たせる試みがなされて来ており、ポリスチレン等に気泡を混入したフィルムが実用化されて来ている。

しかしながら、これらのフィルムは耐候性が悪く、又、強度的にも劣る為、容器を包装又はラベリングした後、保存又は運搬する際にフィルムが破れ易いという欠点を有していた。

このような事情からクツシヨン性を持ち、且つ優れた収縮特性、耐候性及び強度等を持つ包装用又はラベル用収縮フィルムが望まれていた。

[問題点を解決するための手段]

本発明者らは上記問題に鑑み、鋭意検討の結果、ある特定の比重値と縮戻度を持つ収縮フィルムが、上記の要望に応えられるフィルムであることを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明の要旨は、フィルムの見かけ比重が0.40以上1.30以下であり、かつ該フィルムの縮戻度が0.20以上であり、さらに100°Cエアオーブン中5分での該フィルムの収縮率

ポン酸成分として、テレフタル酸、シニウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アセライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸等、公知のジカルボン酸の一種もしくは二種以上からなり、又、ジオール成分としてエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリアルキレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール等公知のジオール成分の一種又は二種以上からなるいかなるポリエステル又はその共重合ポリエステルであつても良いが、主としてポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、テレフタル酸と1,4-シクロヘキサンジメタノールからなるポリエステル及びこれらの共重合体が好適である。とりわけ、安価な点からポリエチレンテレフタレートの共重合体が特に好ましい。

が、横又は横のうちいずれか1方向で40%以上であることを特徴とする収縮フィルムに存する。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明においてフィルムにクツシヨン性を与える方法としては、いかなる方法を用いても構わないが、フィルム中に微小な気泡を多数存在させる方法が工業的に容易に且つ安価に生産可能であり好ましい。フィルム中に気泡を存在させる方法としては、溶融押出時にフィルム中に気泡を発生させる方法、延伸時又はそれ以降の工程で該フィルム中に気泡を発生させる方法のいずれを用いてもよいが、フィルムの生産性、厚さ斑の点から見て延伸時に該フィルム中に微小な気泡を発生させる方法が最も好適である。

本発明のフィルムの組成は二種以上のポリマーによることが望ましく、主としてポリエステル及びポリオレフィン系重合体より構成されることが好ましい。

本発明に用いられるポリエステルは、ジカル

共重合ポリエステルとしては、ジカルボン酸成分及び/又はグリコール成分の一部を他のジカルボン酸又はグリコール成分に置換することにより得られるものが使用することができるが、当然の事ながら、他の成分、例えば、p-オキシ安息香酸、p-オキシエトキシ安息香酸のごときオキシカルボン酸、安息香酸、ベンゾイル安息香酸、メトキシポリアルキレングリコールのごとき一官能性化合物、グリセリン、ベンタエリスリトール、トリメチロール、トリメチレンプロパンのごとき、多官能性化合物も、生成物が実質的に繊状の高分子を保持し得る範囲内で使用することが出来る。

本発明のポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレートを主体とし、ジカルボン酸成分としてイソフタル酸、又、必要に応じてジオール成分としてジエチレングリコール、ポリアルキレングリコール、又は1,4-シクロヘキサンジメタノールを共重合させた共重合ポリエステルが工業的に安価に得られ、又収縮特性も良

好で特に好ましい。

上記共重合ポリエステルにおけるポリエチレンテレフタレート成分の割合は好ましくは70モル%、更に好ましくは75モル%以上である。ポリエチレンテレフタレート成分が70モル%未満であると、フィルムにした場合、強度及び耐溶剤性が劣る為、好ましくない。

又、フィルムの易滑性を向上させるために、有機滑剤、無機の滑剤等の微粒子を含有せしめることも好ましい。又、必要に応じて安定剤、着色剤、酸化防止剤、消泡剤等の添加剤を含有するものであつても良い。滑り性を付与する微粒子としては、カオリン、クレー、炭酸カルシウム、酸化ケイ素、テレフタル酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、リン酸カルシウム、フッ化リチウム等の公知の不活性外部粒子、ポリエステル樹脂の溶融膜に際して不溶な高燃点有機化合物、架橋ポリマー及びポリエステル合成時に使用する金属化合物触媒、たとえばアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化

中にポリオレフィン系重合体を混入し、該ポリエステルをガラス転移温度以上、融点以下で延伸する際に該ポリオレフィン系重合体の弾性率が、該ポリエステルの弾性率より高いと延伸時に該ポリエステルに比べ該ポリオレフィン系重合体の重量が小さく、両者の間に微小な気泡が発生するものと考えられる。従つて、該ポリオレフィン系重合体の弾性率が該ポリエステルの無定形状態のガラス転移温度以上の温度領域において、該ポリエステルの弾性率と同じか又は小さい場合は重量に差が出ず、気泡が発生しにくくなるので好ましくない。

上記のようなポリオレフィン系重合体としてはポリエチレンポリプロピレン等が上記物性を満足し、且つ工業的に安価に得られるので好ましい。

本発明においてポリオレフィン系重合体のメルトフローインデックスは好ましくは0.2~1.20、更に好ましくは0.5~5.0である。該メルトフローインデックスが0.2未満であると

合物などによつてポリエステル製造時に、ポリマー内部に形成される内部粒子であることができる。フィルム中に含まれる該微粒子は0.005~0.9重量%、平均粒径としては0.001~3.5μmである。

本発明のポリエステルの極限粘度は好ましくは0.50以上、更に好ましくは0.60以上、特に好ましくは0.65以上である。ポリエステルの極限粘度が0.50未満であると結晶性が高くなり、十分な収縮率が得られなくなり、好ましくない。

次に、本発明に用いられるポリオレフィン系重合体であるが、その種類は特に限定されないが、本発明に用いるポリエステルの無定形状態のガラス転移温度以上の温度領域において該ポリエステルよりも高い弾性率を持つポリオレフィン系重合体であると、フィルムを延伸製膜後フィルム中に微小な気泡が多数存在し、好適である。

その理由は、明確ではないが、ポリエステル

生成する気泡が大きくなり過ぎ、得られたフィルムの収縮率が低下するため好ましくない。又、該メルトフローインデックスが1.20を超える場合は、該ポリオレフィン系重合体の結晶性が非常に高くなぬ、フィルムの延伸性が悪化するため好ましくない。

本発明において、フィルムの組成物の構成比としては、ポリエステルを70~75重量%、ポリオレフィン系重合体を2~30重量%含有することが好ましい。該ポリエステルの含有量が70重量%未満の場合は、得られるフィルムの収縮率が十分でない為好ましくない。又、該ポリオレフィン系重合体の含有量が2重量%未満の場合は気泡の生成量が十分でないので好ましくない。又、該ポリオレフィン系重合体の含有量が30重量%を超えると生成する気泡が多くなり過ぎ、延伸時破断を起こす等延伸性が悪化してしまうため好ましくない。

又、本発明の要旨を変えない範囲で上記ポリエステル及び上記ポリオレフィン系重合体以外

の他のポリマーを20重量%以下添加、混合しても構わない。

本発明のフィルムは見かけ比重が0.40以上、1.30以下であることが必要であり、好ましくは0.60以上、1.30以下、更に好ましくは0.80以上、1.25以下である。該フィルムの見かけ比重が1.30を超えると該フィルム中の気泡の発生量、即ち該フィルム中に気泡の占める体積が不足するために該フィルムのクッショング性が低下し好ましくない。見かけ比重が0.40未満の場合、該フィルム中の気泡発生量が多くなり過ぎ該フィルムの強度、収縮率が低下するので好ましくない。

本発明のフィルムの脆脆度は、0.20以上であることが必要であり、好ましくは0.30以上である。見かけ比重が1.30以下のフィルムでも脆脆度が0.20未満のフィルムでは、気泡の発生数が十分でなく、やはりクッショング性が劣り、好ましくない。

本発明のフィルムは100℃エアーオーブン

大きい方向の引張強度は好ましくは3kg/cm以上、更に好ましくは5kg/cm以上、特に好ましくは8kg/cm以上である。該引張強度が3kg/cm未満であるフィルムでは、該フィルムを容器に装着時、又は装着後運搬時にフィルムが破れやすく、好ましくない。

本発明のフィルムはJIS A1415記載の方法により、ウエザーメーターに暴露したときに該フィルムの縦又は横方向のうち収縮率の小さい方向の引張伸度が5%以上を保持する時間が好ましくは100時間以上、更に好ましくは200時間以上である。

上記時間が100時間未満のフィルムでは耐候性が十分でなく、長時間保存後に該フィルムの縦又は横方向のうち、収縮率が大きい方向に平行に、即ち該フィルムの主延伸方向に平行に抜けやすくなり、好ましくない。

上記のようにして得られたフィルムの厚さは特に限定されないが、包装用又はラベル用収縮フィルムとして好ましい厚さは5～500μm、

中3分での収縮率が、縦又は横のうちいずれか1方向で40%以上であることが必要であり、好ましくは50%以上である。少なくとも一方向の収縮率が40%に満たない時は、収縮後フィルムが容器外面に密着せず収縮包装用として好ましくない。

又、該フィルムをラベル用として用いる場合は、縦又は横のうち、上記収縮方向と直交する方向の収縮率が30%以下であることが好ましい。該方向の収縮率が30%を超えるものは、ラベル用として用いる場合は、印刷された凹凸にそれが生じ、好ましくない。

本発明のフィルムは、100℃エアーオーブンでの該フィルムの最大収縮方向の収縮応力が好ましくは100g/cm以上、更に好ましくは300g/cm以上、より好ましくは500g/cm以上である。フィルムの収縮応力が100g/cm未満であると、該フィルムのボトル装着時に、ボトルとの密着性が十分でない為、好ましくない。

本発明のフィルムの縦又は横方向の収縮率の

更に好ましくは10～500μmである。

次に本発明のフィルムの製造法を具体的に説明するが、本発明は必然特性を満足する限りこの例示に限定されるものではない。

ポリエステルを乾燥後、ポリオレフイン系複合体とブレンドしたのち、押出成膜し未延伸フィルムを得る。

該未延伸フィルムを得る方法は、Tダイ法、チニーブラ法等、既存のどの方法を採用しても構わない。

該未延伸フィルムを縦又は横方向に一軸又は二軸延伸をする。該延伸工程中に該フィルムの表面温度がTg-10℃以上Tg+40℃以下、好ましくはTg-10℃以上Tg+30℃以下になるよう均一に加熱し、少なくとも一方向に1.6倍以上、5.0倍以下、好ましくは1.6倍以上、4.5倍以下、更に好ましくは2.0倍以上4.5倍以下1段又は2段以上で延伸を行なう工程を含む方法が該フィルムの厚さを小さくする為に好ましい。一軸延伸の延伸方法としては、ロールで

縱一軸に延伸したり、テンタ-にて横一軸に延伸するばかりでなく公知の二軸延伸に際し、織又は被のいずれか一方に向て強く延伸し他方を極少延伸することも可能である。二軸延伸の延伸方法としては、公知の逐次延伸方法、同時延伸方法を用いる事が出来、再延伸を行なうことも可能である。

かくして得られたフィルムを必要に応じて100℃以下で熱固定したのち巻き取り製品とすることができる。

以上、本発明によればクツシヨン性を持ち、かつ優れた収縮特性、耐候性、強度等を合わせ持つ、包装又はラベル用収縮フィルムを得ることが出来る。

【実施例】

以下、実施例にて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその宗旨を超えない限り、これらの実施例に限定されるものではない。

なお、フィルムの評価方法を以下に示す。

定した。

(5) 収縮フィルムとしての評価

フィルムを接着剤により円筒形にし、ガラスびんに被せた後、シユリンクトンネルを通して、該フィルムをびんに密着させた。収縮後、該フィルムにシワがほとんど形成されておらず、びんと該フィルムの間にゆるみがないものを○、外見は若干劣るが実用上問題ないものを△、それ以外のものを×とした。

(6) クツシヨン性の評価

上記測定法(5)のようにしてフィルムを接着したガラスビンを、高さ50cmの位置から厚さ1cmのゴム板上に横向きに落下させる事を100回繰り返し、その間に該ガラスビンが割れたりヒビが生じたりした場合を×、びんが全く損傷しなかつたものを○とした。

比較例1及び実施例1

ジカルボン酸成分が、テレフタル酸80モル%、イソフタル酸20モル%よりなり、ジオール成分がエチレングリコールよりなる極限粘度

(1) 収縮率

100℃±2℃の温度のギヤドオーブン中に無荷重の状態で5分間熱収縮させ下記式にて求めた。

$$\text{収縮率} = \frac{l_0 - l}{l_0} \quad \begin{cases} l_0: \text{原長 / } 0\text{cm} \\ l: \text{収縮後の長さ} \end{cases}$$

(2) 見かけ比重(g/cm³)

得られたフィルムの任意の部分から10cm×10cmに切出し、マイクロメータで任意の点9点の平均厚みを測定した後重量を計つて単位体積当たりの質量を計算した。測定数はn=5とし、その平均値を測定値とした。

(3) 透光度

マクベス透光度計TD-904型を使用し、0.5フィルター下の透過光透度を測定した。この値が大きい程透光度が高いことを示す。

(4) 極限粘度([η])

試料20.0gをエノール/テトラクロロエタン=50/50の混合浴液20mlに加え、約110℃で1時間加熱溶解後、30℃で測

0.70の共重合ポリエステルを乾燥後、粉末状ポリプロピレンと90:10の重量比で混合し、溶融押出して未延伸フィルムを得た。該未延伸フィルムを70℃の延伸ロールと冷却ロールの間で1.5倍又は3.5倍延伸して巻き取り、平均厚さ150μmのフィルムを得た。それを比較例1及び実施例1とした。

比較例2

実施例1のポリエステルのみを乾燥後、溶融押出して未延伸フィルムを得た。該未延伸フィルムを実施例1と全く同様にして延伸製膜し、平均厚さ150μmのフィルムを得、比較例2とした。

比較例3

実施例1においてポリプロピレンの代りに10モル%のエチレンランダム共重合ポリプロピレンを用いた以外は実施例1と全く同様に混合、製膜し、平均厚さ150μmの延伸フィルムを得、比較例3とした。

実施例 2

ジカルボン酸成分がテレフタル酸 8.5 モル %、イソフタル酸 1.5 モル % よりなり、ジオール成分为エチレングリコール 8.5 モル %、ジエチレングリコール 2 モル %、ポリエチレングリコール 3 モル % 上りなる極限粘度 0.73 のポリエステルを乾燥後、粉末状高密度ポリエチレンと 9.2 : 8 の重量比で混合し、溶融押出して未延伸フィルムを得た。該未延伸フィルムを直接アンダーに導いて 80 °C で 3.0 倍延伸した後、冷風で冷却後、巻き取り、平均厚さ 200 μm のフィルムを得た。これを実施例 2 とした。

実施例 3

実施例 1 のポリエステルとポリブロビレンを実施例 1 と同様の組成で溶融し、インフレーション法にて押出及び延伸製膜をした。その際、延伸開始点におけるフィルムの表面温度は 93 °C、延伸倍率は 3 倍、横共 1.0 倍であつた。得られたフィルムの平均厚さは 100 μm であつた。これを実施例 3 とした。

上記実施例と比較例で得られたフィルムの物性及び特性を表 1 にまとめた。

表 1

	見かけ比重 (g/cm ³)	脆破度	収縮率(%)		収縮フィルム としての評価	クツシヨン性
			横	縦		
比較例 1	1.15	0.37	33	0	×	○
実施例 1	1.02	0.52	68	2	○	○
比較例 2	1.35	0.06	71	0	○	×
実施例 2	1.22	0.17	69	1	○	×
実施例 3	1.05	0.60	4	66	○	○
実施例 3	0.98	0.45	48	45	△	○

比較例 1 のフィルムは収縮率が低く収縮フィルムとして好ましくなく、又比較例 2 のフィルムは見かけ比重が大きくクツシヨン性が十分でない。比較例 3 のフィルムは見かけ比重は小さいが、脆破度が小さい為、やはりクツシヨン性が不良である。実施例 1 ~ 3 のフィルムは、上

記比較例のフィルムに較べ、収縮特性、クツシヨン性共に優れている事が分かる。

〔発明の効果〕

以上、記載の通り、本発明の条件を満足するフィルムはクツシヨン性に富み、かつ、優れた収縮特性を持ち、包装用、又はラベル用の収縮フィルムとして極めて好適なものであることが分かる。

出願人 ダイアホイル株式会社

代理人 弁理士 長谷川 一

ほか 1 名